

**IN THE UNITED STATES PATENT
AND TRADEMARK OFFICE**



Appl. No. : 10/665,459
Applicant(s): Yasuhide YOSHIDA et al
Filed : September 18, 2003
For : RESIN FILM AND
MANUFACTURING METHOD...
Art Unit : 1711
Docket No. : 03573C/HG
Customer No.: 01933
CONFIRMATION NO.: 6829

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS


Commissioner for Patents

S I R :

Enclosed are certified copies; priority is claimed under
35 USC 119.

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
Japan	2001-360494	November 27, 2001
Japan	2002-317162	October 31, 2002

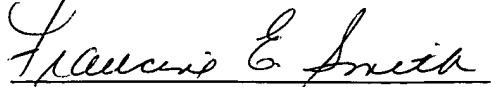
Respectfully submitted,


HERBERT GOODMAN
Reg. No. 17,081

Frishauf, Holtz, Goodman,
& Chick, P.C.
767 Third Avenue - 25th Floor
New York, NY 10017-2023
Telephone: (212) 319-4900, Ext. 216
Facsimile: (212) 319-5101

HG/fs

"Express Mail Mailing Label
No.: EV 338327972 US
Date of Deposit: February 10, 2004
I hereby certify that this paper is
being deposited with the United
States Postal Service "Express Mail
Post Office to Addressee" service
under 37 CFR 1.10 on the date
indicated above and is addressed
to the Mail Stop Missing Parts,
Commissioner for Patents, P.O. Box
1450, Alexandria, VA 22313-1450


Francine E. Smith

In the event that this Paper is late
filed, and the necessary petition for
extension of time is not filed
concurrently herewith, please
consider this as a Petition for the
requisite extension of time, and to
the extent not tendered by check
attached hereto, authorization to
charge the extension fee or any other
fee required in connection with this
paper, to Account No. 06-1378.

SN 10/665,459
act unit
1711

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 1 1 月 2 7 日
Date of Application:

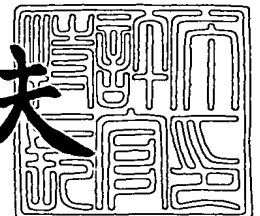
出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 3 6 0 4 9 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 1 - 3 6 0 4 9 4]

出 願 人 J F E エンジニアリング株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 8 3 3 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 2001-00856

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 15/08

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本鋼管株式会社
社内

【氏名】 吉田 安秀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本鋼管株式会社
社内

【氏名】 岩佐 浩樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本鋼管株式会社
社内

【氏名】 久保 啓

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本鋼管株式会社
社内

【氏名】 鈴木 威

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本鋼管株式会社
社内

【氏名】 古田 彰彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本鋼管株式会社
社内

【氏名】 菅原 啓司

【特許出願人】

【識別番号】 000004123

【氏名又は名称】 日本鋼管株式会社

【代理人】

【識別番号】 100116230

【弁理士】

【氏名又は名称】 中濱 泰光

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000642

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012724

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属板ラミネート用樹脂フィルム、樹脂ラミネート金属板並びにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエチレンテレフタレート及び／またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂中に、粒子径 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒状の状態の主存在する粒状樹脂を全樹脂中の重量比率で $3 \sim 30$ 重量％の範囲で分散させた混合樹脂からなり、該粒状樹脂がカルボン酸から誘導される官能基をカルボン酸換算の重量比率で $2 \sim 20$ 重量％含有する変性ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする金属板ラミネート用樹脂フィルム。

【請求項 2】 前記粒状の変性ポリオレフィン樹脂において、粒子径 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒状の状態フィルム中に存在する変性ポリオレフィン樹脂の量が全フィルム中の体積分率で $3 \sim 25 \text{ vol} \%$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属板ラミネート用樹脂フィルム。

【請求項 3】 前記ポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸成分のテレフタル酸とイソフタル酸の割合がモル比率で $97:3 \sim 85:15$ であることを特徴とする請求項 1、2 のいずれかに記載の金属板ラミネート用樹脂フィルム。

【請求項 4】 樹脂フィルムが、重量比率で、顔料を $5 \sim 40$ 重量％含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の金属板ラミネート用樹脂フィルム。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の金属板ラミネート用樹脂フィルムを製造するにあたり、原料樹脂を、ポリエチレンテレフタレート及び／またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂中に、粒子径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒状の変性ポリオレフィン樹脂をあらかじめ分散させた混合樹脂とし、該混合樹脂を押出し機に挿入し、熔融させ、フィルム成形することを特徴とする金属板ラミネート用樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 6】 金属板の少なくとも一方の表面に、請求項 1 ～ 4 のいずれか

に記載された樹脂フィルム、または請求項5に記載の方法で製造された樹脂フィルムであって、かつ膜厚が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である樹脂フィルムを被覆したことを特徴とするラミネート金属板。

【請求項7】 樹脂フィルムのフィルム面と平行な方向の面配向係数が 0.010 未満であることを特徴とする請求項6に記載のラミネート金属板。

【請求項8】 金属板が、表面に付着量 $50 \sim 200 \text{mg}/\text{m}^2$ の金属クロム層と、金属クロム換算の付着量が $3 \sim 30 \text{mg}/\text{m}^2$ のクロム酸化物層を有する電解クロメート処理鋼板であることを特徴とする請求項6、7のいずれかに記載のラミネート金属板。

【請求項9】 樹脂フィルムが、押出しラミネート法により金属板の表面に被覆されたものであることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載のラミネート金属板。

【請求項10】 請求項6～8のいずれかに記載のラミネート金属板を製造するにあたり、樹脂フィルム中のポリエステル樹脂の融点 $-70^\circ\text{C} \sim \text{融点}+30^\circ\text{C}$ の範囲に加熱した金属板に、樹脂フィルムをラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【請求項11】 請求項9に記載のラミネート金属板を製造するにあたり、請求項1～4のいずれかに記載された組成の混合樹脂を、該混合樹脂中ポリエステル樹脂の融点 $+10^\circ\text{C} \sim \text{融点}+40^\circ\text{C}$ の範囲に加熱し、熔融させた後、金属板の表面に直接押出しラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【請求項12】 原料樹脂を、ポリエチレンテレフタレート及び／またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂中に、粒子径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒状の変性ポリオレフィン樹脂をあらかじめ分散させた混合樹脂とし、該混合樹脂を押出し機に挿入し、熔融させた後、金属板の表面に直接押出しラミネートすることを特徴とする請求項11に記載のラミネート金属板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、加工性、耐衝撃性に優れるとともに、加工後や加熱後においても下地金属との密着性にも優れるため、過酷な成形加工に耐え得る金属板ラミネート用樹脂フィルムおよびラミネート金属板並びにその製造方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

従来、薄肉深絞り缶や絞りしごき缶（D I 缶）のような過酷な成形を強いられる金属缶用材料には、金属板からの金属溶出による味やフレーバーの低下、さらには内容物の変質の発生などを防止するために、缶内面側に樹脂層を設けたものが一般に使用されている。このような缶内面側に樹脂層が設けられた缶およびこのような缶を形成しうる樹脂被覆金属板として、最近環境ホルモンの危険性を指摘されているエポキシ系塗膜を代替する樹脂層として、ポリエステル系樹脂をラミネートした金属板が用いられている。

【0003】

このような用途で使用されるポリエステル系樹脂には、以下のような性能が要求される。すなわち、金属板との密着性に優れ、成型加工によるフィルムの伸びや圧縮等の変形や、加工時の摩擦により、フィルムの劣化や密着性の低下が無いこと、製缶後の乾燥、印刷焼付け、レトルト殺菌処理等の加熱によってラミネートされたポリエステルフィルムが結晶化または劣化し、フィルムの剥離、収縮、クラック、ピンホール等を生じないこと、金属缶に対する衝撃によって、ポリエステルフィルムにクラックが発生したり、剥離したりしないこと、各種内容物に接した時に腐食や剥離が生じないこと、缶の内容物の香り成分のポリエステルフィルムへの吸着や、ポリエステルフィルムの溶出成分や臭いによって内容物の風味がそこなわれないこと（以下フレーバー性と記載する）等である。

【0004】

たとえば、特開昭59-232852号公報などには、成形性、耐熱性、耐食性、フレーバー性等の観点から、ポリエチレンテレフタレート系樹脂で被覆された金属板が提案され、また特開平1-180336号公報には、ポリブチレンテ

レフタレート系樹脂で被覆された金属板が提案されている。さらに、このような金属缶用材料に用いられる被覆用樹脂には、絞りしごき加工に追従し得る、優れた成形性が要求されると共に、鋼板から剥離しないような優れた密着性、及び打缶時、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得るような優れた耐衝撃性が要求される。そのため、特開平5-269920号公報、及び特開平6-320669号公報には、ポリエチレンテレフタレート系樹脂フィルムが元来有する、食品衛生性や耐フレーバー性に加えて、フィルムの結晶配向を、ラミネート技術等で制御することにより、優れた成形性と密着性、耐衝撃性が両立するような製造方法が提案されている。このような技術は、現状の成形性、密着性および耐衝撃性の要求レベルにおいては、適応可能であった。

【0005】

しかしながら、当該分野では、年々、材料の軽量化のために板厚の減少が進行しており、この傾向は今後も続くと思われるが、前記の現行ポリエチレンテレフタレート系樹脂の製造方法では、より厳しい加工に供した場合、加工性と耐衝撃性を両立させることが困難である。これは、加工性と耐衝撃性は、樹脂層の結晶配向度（面配向）に大きく依存する性能でそれらが相反する傾向にあるからである。すなわち、樹脂層中に結晶配向成分が増えると、結晶部で塑性変形が阻害され、加工度が劣る。この為、加工性の観点からは、結晶配向量は少ないほど良いが、衝撃を受けた場合、この結晶部分は、割れの進行を食い止める部位として働くため、耐衝撃性の観点からは結晶配向量は多いほど良い。この為、加工性と耐衝撃性は、両特性の許容領域となるよう結晶配向を調節し、設計される。しかしながら、両特性の両立域は、現在の要求性能が限界の状態であり、今後の加工度の上昇に対応できる新規の高加工性フィルム、そしてそれを被覆したフィルムラミネート金属板の開発が期待されていた。

【0006】

このようなニーズに対し、ポリエステル系樹脂にポリオレフィン樹脂を混合することにより、高度の加工性と耐衝撃性を両立させるという技術の検討が最近精力的に行われている。特開平7-195617号公報には、飽和ポリエステル樹脂とアイオノマー樹脂との組成物からなる被膜を金属板にラミネートする技術が

開示されており、非晶状態でも耐衝撃性を維持できることが示されている。しかし、単なるアイオノマーの添加では得られる耐衝撃性は十分ではなく、逆に、実際はポリエステル樹脂の配向がアイオノマーの添加により妨げられるため、ポリエステル樹脂が本来持つ機械的強度が低下し成形時の樹脂破れが生じやすいという問題がある。

【0007】

さらに、特開平7-290643号公報には、ポリエステル樹脂、ポリエステルエラストマー、及びアイオノマー樹脂の3元組成物を金属板にラミネートし、耐衝撃性を改善できることが示されているが、本組成の混合物においてもポリエステルエラストマーの衝撃応力を緩和する能力が低いためポリエステル樹脂の耐衝撃性を向上する効果はごくわずかであった。

【0008】

一方、WO99/27026には、ポリエステル樹脂に、ゴム状弾性体樹脂とともに極性基を有するビニル重合体を混合することにより、ポリエステル樹脂中に極性基を有するビニル重合体でカプセル化されたゴム状弾性体樹脂を微細分散させる技術が開示されている。このような弾性体樹脂の微細分散により耐衝撃性は改善され、成形性と耐衝撃性のレベルは高いものとなった。しかしながら、このようなカプセル状態を製造する工程管理は難しく、弾性体樹脂の分散状態は樹脂の成形条件で大きく変化し安定しないため、その結果得られる樹脂フィルムとしての性能も常に一定にならないという問題点があった。このような分散状態が最適条件を外れると、大きく性能が低下することがわかっており、実際このような組成の樹脂を製造しても部分的に樹脂性能が低い部分が生じ、トータルとしては得られる成形性や耐衝撃性等の性能は不十分であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

この様な課題に対し、本発明は、その解決手段を提供するもので、加工性、耐衝撃性に優れるとともに、加工後、加熱後の密着性にも優れるため、過酷な成形加工に耐え、しかも成形条件に関わらず安定的に性能が得られる金属板ラミネート用樹脂フィルムおよびラミネート金属板並びにその製造方法を提供するもので

ある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート系樹脂）の元来持つ加工性の良さを失わずに、より厳しい加工に耐え得る樹脂層の構造を検討した。さらに、その構造が成形条件に関わらず安定的に得られる樹脂組成を探索した結果、ある特定組成の粒状の変性ポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂に分散させた構造の樹脂において飛躍的に高い加工性、耐衝撃性が得られ、かつ加工後、加熱後の密着性にも優れることを見出した。しかも、その樹脂構造が成形条件に関わらず安定なため、安定な性能が得られる。さらに、この樹脂組成においては、耐食性、フレーバー性等の必要特性も十分あることが確認された。

【0011】

このような樹脂組成は、カルボン酸から誘導される官能基を特定量含有する粒状の変性ポリオレフィン樹脂がポリエステル樹脂中に分散している時に得られる。これは、このような官能基組成の変性ポリオレフィン樹脂がポリエステル樹脂中に最も安定的に分散し、しかもその変性ポリオレフィン樹脂自体の機械的性能も最適であるため、最大の加工性、耐衝撃性が得られるのである。

【0012】

前記のように加工性と耐衝撃性を両立できる理由としては、以下の機構が推定される。厳しい加工や衝撃により樹脂に破壊の力が働く時、ポリエステル樹脂内にクレーズそしてクラックが発生し、それが成長して破壊に至るが、適切な組成、大きさの粒状変性ポリオレフィン樹脂がポリエステル樹脂中に分散していると、そのようなクレーズ、クラックの進展が変性ポリオレフィン樹脂の応力緩和により抑制され、破壊に至るのを抑えることが可能となる。さらに、このような変性ポリオレフィン樹脂とポリエステル樹脂が接するところで、ポリエステル樹脂の塑性変形が促進されるという効果が現れ、破壊に至る応力集中を緩和し、樹脂が破壊しにくくなるという効果もある。

【0013】

本発明は、上記の考えや知見に基づいてなされたものであり、その要旨は以下

の通りである。

(1) ポリエチレンテレフタレート及び／またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂中に、粒子径0.1～5 μm の粒状の状態の主存在する粒状樹脂を全樹脂中の重量比率で3～30重量%の範囲で分散させた混合樹脂からなり、該粒状樹脂がカルボン酸から誘導される官能基をカルボン酸換算の重量比率で2～20重量%含有する変性ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする金属板ラミネート用樹脂フィルム（第1発明）。

【0014】

(2) 前記粒状の変性ポリオレフィン樹脂において、粒子径0.1～5 μm の粒状の状態フィルム中に存在する変性ポリオレフィン樹脂の量が全フィルム中の体積分率で3～25vol%の範囲であることを特徴とする前記(1)に記載の金属板ラミネート用樹脂フィルム（第2発明）。

【0015】

(3) 前記ポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸成分のテレフタル酸とイソフタル酸の割合がモル比率で97:3～85:15であることを特徴とする前記(1)、(2)のいずれかに記載の金属板ラミネート用樹脂フィルム（第3発明）。

【0016】

(4) 樹脂フィルムが、重量比率で、顔料を5～40重量%含有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の金属板ラミネート用樹脂フィルム（第4発明）。

【0017】

(5) 前記(1)～(4)のいずれかに記載の金属板ラミネート用樹脂フィルムを製造するにあたり、原料樹脂を、ポリエチレンテレフタレート及び／またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂中に、粒子径が0.1～5 μm の粒状の変性ポリオレフィン樹脂をあらかじめ分散させた混合樹脂とし、該混合樹脂を押出し機に挿入し、熔融させ、フィルム成形することを特徴とする金属板ラミネート用樹脂フィルムの製造方法

(第5発明)。

【0018】

(6) 金属板の少なくとも一方の表面に、前記(1)～(4)のいずれかに記載された樹脂フィルム、または前記(5)に記載の方法で製造された樹脂フィルムであって、かつ膜厚が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である樹脂フィルムを被覆したことを特徴とするラミネート金属板(第6発明)。

【0019】

(7) 樹脂フィルムのフィルム面と平行な方向の面配向係数が 0.010 未満であることを特徴とする前記(6)に記載のラミネート金属板(第7発明)。

【0020】

(8) 金属板が、表面に付着量 $50 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ の金属クロム層と、金属クロム換算の付着量が $3 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ のクロム酸化物層を有する電解クロメート処理鋼板であることを特徴とする前記(6)、(7)のいずれかに記載のラミネート金属板(第8発明)。

【0021】

(9) 樹脂フィルムが、押出しラミネート法により金属板の表面に被覆されたものであることを特徴とする前記(6)～(8)のいずれかに記載のラミネート金属板(第9発明)。

【0022】

(10) 前記(6)～(8)のいずれかに記載のラミネート金属板を製造するにあたり、樹脂フィルム中のポリエステル樹脂の融点 $-70^\circ\text{C} \sim$ 融点 $+30^\circ\text{C}$ の範囲に加熱した金属板に、樹脂フィルムをラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法(第10発明)。

【0023】

(11) 前記(9)に記載のラミネート金属板を製造するにあたり、前記(1)～4(の)いずれかに記載された組成の混合樹脂を、該混合樹脂中ポリエステル樹脂の融点 $+10^\circ\text{C} \sim$ 融点 $+40^\circ\text{C}$ の範囲に加熱し、熔融させた後、金属板の表面に直接押出しラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法(第11発明)。

【0024】

(12) 原料樹脂を、ポリエチレンテレフタレート及び／またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂中に、粒子径が0.1～5 μ mの粒状の変性ポリオレフィン樹脂をあらかじめ分散させた混合樹脂とし、該混合樹脂を押出し機に挿入し、熔融させた後、金属板の表面に直接押出しラミネートすることを特徴とする前記(11)に記載のラミネート金属板の製造方法(第12発明)。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の粒状の変性ポリオレフィン樹脂を分散させたポリエステル樹脂からなる金属板ラミネート用樹脂フィルムおよびラミネート金属板並びにその製造方法について説明する。

第1発明において、ポリエチレンテレフタレート及び／またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂とは、ポリエステル樹脂骨格中のエチレングリコールとテレフタル酸のみを構成単位とする部分及び／またはエチレングリコールとテレフタル酸とイソフタル酸を構成単位とする部分の合計が90重量%以上を占めているもので、その他の部位で、酸成分が、各種の芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸を任意に共重合しても良い。具体的には、例えば、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、ジフェン酸、ジフェニルエーテルカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、アジピン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸、グルタル酸、ダイマー酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セパシン酸、ドデカジオン酸、trans-1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸などである。

【0026】

また、グリコール成分も、各種の脂肪族ジオール、芳香族ジオールを共重合しても良い。具体的には、例えば、プロピレングリコール、テトラメチレングリコ

ール、ネオペンチルグリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、trans-1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノール類、p-キシレングリコール、cis-1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、水添ビスフェノールAなどである。

【0027】

さらに、発明の目的を損なわない範囲で、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少量、たとえば2重量%以下の量で含んでいてもよい。

【0028】

一方、本発明のポリエステル樹脂は、ジエチレングリコール含有量が1.5重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.9重量%以下である。ポリエステル中のジエチレングリコール含有量が多い場合には、成型加工時での乾燥、印刷焼付け等の加熱処理によってポリマの劣化が進行し、クラック、ピンホールの発生が起り耐衝撃性、フレーバー性に劣る場合がある。

【0029】

なお、本発明に用いられるポリエステル樹脂の固有粘度は、0.3~2.0 dl/g、より好ましくは0.5~1.0 dl/gであり、0.3 dl/g 未満の場合は、変性ポリオレフィン樹脂との混合が著しく困難となり、変性ポリオレフィン樹脂が均一に分散しない結果機械強度や耐衝撃性が低くなる可能性があり、一方、固有粘度が2.0 dl/gを越える場合には成形性が不良となり、均一なフィルムを製造することが困難となる可能性がある。また、上記固有粘度は、JIS K7367-5に示される方法で測定され、25℃のo-クロロフェノール中で0.005 g/mlの濃度で測定したもので、固有粘度 = $(T - T_0) / (T_0 * c)$ という式によって求められる。式中、cは溶液100 ml当たりの樹脂濃度をグラム数で表わした濃度を、 T_0 、およびTは、溶媒、および樹脂溶液の毛細管形粘度計内の流下時間をそれぞれ表す。

【0030】

さらに、本発明に使用するポリエステル樹脂は、ガラス転移温度 (T_g) が $50 \sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $60 \sim 100^\circ\text{C}$ であることが望ましい。ガラス転移温度が 50°C 未満の場合は、ポリエステル樹脂の耐熱性が劣るため成形時の温度上昇で傷等が入りやすくなり、一方、ガラス転移温度が 120°C を超える場合には逆に加工性に劣る。また、低温結晶化温度 (T_c) については、通常 $130 \sim 210^\circ\text{C}$ 、好ましくは $140 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、融点 (T_m) は、通常 $210 \sim 265^\circ\text{C}$ 、好ましくは $220 \sim 260^\circ\text{C}$ であることが望ましい。低温結晶化温度が 130°C 未満では結晶化が起こりやすいためレトルト時等に結晶化が起こりフィルムにクラックが入ったり、剥離が生じやすくなり、一方 210°C を超えるものはポリエステルの機械的強度に劣る。融点が 210°C 未満では成型加工時の熱で樹脂が劣化し、クラックやピンホールの発生が起こりやすくなり、一方 265°C を超えるものは成型加工時の乾燥、印刷焼付等の加熱処理によって結晶化が進行し、やはりクラックやピンホールの発生が起こりやすくなる。また、上記ガラス転移温度、低温結晶化温度、融点は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて昇温時の吸熱ピーク温度を測定したもので、サンプル量 10 mg 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で測定した値である。

【0031】

第1発明に記載した、ポリエステル樹脂に混合するカルボン酸から誘導される官能基をカルボン酸換算の重量比率で $2 \sim 20$ 重量% 含有する変性ポリオレフィン樹脂は、耐衝撃性向上の観点、一方加工性や耐熱性等その他の諸特性に悪影響を与えないという観点から、粒子径が等価球換算径で $0.1 \sim 5\ \mu\text{m}$ の微粒子状態で主に存在すること、この場合は少なくとも全変性ポリオレフィン樹脂中の重量比率で 30% 以上のものが等価球換算径で $0.1 \sim 5\ \mu\text{m}$ の範囲であることが必要である。また、その変性ポリオレフィン樹脂の全樹脂中の重量比率は $3 \sim 30$ 重量% の範囲にあることが必要である。

【0032】

変性ポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂中に本発明で規定する粒子径で分散すると、粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の非常に細かい粒子から $5\ \mu\text{m}$ を越える大き

な粒子まで幅広い分散が生じることがあるが、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満の粒子は混合樹脂の物性に何ら影響を及ぼさないし、一方、粒子径が $5\mu\text{m}$ を超える粒子についても混合樹脂の加工性等の物性を改善しないかむしろ低下させるため、少なくとも全変性ポリオレフィン樹脂中の重量比率で30%以上のものが等価球換算径で $0.1\sim 5\mu\text{m}$ の範囲であることが必要である。物性の低下を抑制するという観点からは、粒子径が $5\mu\text{m}$ を超える粒子の重量比率は1%以下にすることが好ましい。また、混合する変性ポリオレフィン樹脂の全樹脂中の重量比率が3重量%未満では耐衝撃性の向上に不十分であり、30重量%を超えると加工性等の性能を低下させる。

【0033】

変性ポリオレフィン樹脂のガラス転移温度はポリエステル樹脂の場合と同様の測定方法で 0°C 以下が望ましい。好ましくは、 -30°C 以下である。ガラス転移温度が 0°C を超えるものは、耐衝撃性がやや劣り、特に低温の耐衝撃性に劣る。また、さらに室温でのヤング率が 100MPa 以下、及び破断伸びが200%以上、より望ましくはヤング率が 10MPa 以下、及び破断伸びが500%以上であることがより好ましい。分子量は特に限定するものではないが、数平均分子量で 2×10^3 以上 1×10^6 以下が好ましい。 2×10^3 未満や 1×10^6 を超えになると、機械的性能に劣り耐衝撃性が低下する場合がある他、成型加工しにくくなる可能性がある。

【0034】

以下に変性ポリオレフィン樹脂の製造方法を述べる。カルボン酸から誘導される官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸イオンの金属塩等があり、これらの官能基を含むモノマーをポリオレフィン中に共重合、グラフト重合、またはブロック重合することにより、変性オレフィン樹脂が得られる。カルボン酸から誘導される官能基を含むモノマーを具体的に挙げると、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル等の炭素数3～8の不飽和カルボン酸、およびそれらの酸の全体または一部がナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の1～2価の金属陽イオンで中和

された金属塩が挙げられる。この中和度は、好ましくは20～80%、さらに好ましくは30～70%であり、このような中和度の変性ポリオレフィン樹脂から形成される組成物は、溶融押出性に優れている。

【0035】

また、カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、マレイン酸モノメチルエステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、さらにアクリルアミン、アクリルアミド等が挙げられる。

【0036】

これらのカルボン酸誘導官能基含有モノマーを、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、イソブテン、イソブチレン、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル等のカルボン酸誘導官能基非含有オレフィンモノマーと共重合させるか、ブロック重合またはグラフト重合させることにより、カルボン酸誘導官能基含有変性ポリオレフィン樹脂が得られる。この中でも特に、カルボン酸基がポリオレフィン樹脂中にグラフト重合または共重合されたものが高い性能を示す。このような変性ポリオレフィン樹脂としては、市販の樹脂も使用可能である。たとえば、モディパーA（日本油脂（株）社製）、ニュクレル（三井デュポンポリケミカル（株）社製）、ボンダイン（住友化学工業（株）社製）、アドマー（三井化学（株）社製）、タフテック（旭化成（株）社製）等が挙げられる。また、それらのカルボン酸が一部金属塩で中和されたものも使用可能である。このような樹脂は加工性がやや低下するものの耐衝撃性はより高いものが得られる。市販の樹脂としては、ハイミラン（三井デュポンポリケミカル（株）社製）等が挙げられる。この樹脂は、カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂中に溶融分散させる時に酸化亜鉛や水酸化カルシウム等を添加すると、変性ポリオレフィン樹脂中のカルボキシル基がそれらの金属イオンで中和され、結果的にカルボン酸が一部金属塩で中和されたカルボン酸変性ポリオレフィン樹脂がポリ

エステル樹脂中に分散する構造をとるものが得られる。

【0037】

カルボン酸から誘導される官能基をカルボン酸換算の重量比率で2～20重量%、より好ましくは3～12重量%含有するのは、この組成においてポリエステル樹脂との親和性、分散性が最大に高まるからで、変性ポリオレフィン樹脂がマトリックスのポリエステル樹脂と強い親和性を持つほど衝撃時において異樹脂間の層間破壊の緩和効果が高まり、その結果耐衝撃性が高くなるとともに、さらに成型加工時の変性ポリエステル粒同士の凝集が抑制される結果成形条件による性能のばらつきが減少する。そのような効果は、官能基のカルボン酸換算の重量比率が2重量%以上で得られ、一方20重量%を超えるとポリエステル樹脂との親和性が逆に低下する結果、耐衝撃性が劣る。

【0038】

変性ポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂中に分散させることにより目的の混合樹脂が得られる。分散の方法としては、たとえば2つの樹脂を溶融して混合し、1相になる温度に保った後に2相に分離する温度まで冷却し、相分離を利用してポリエステル樹脂相中に変性ポリオレフィン樹脂相を分散させる方法や、2つの樹脂を共通の溶媒に溶解させた後溶媒を蒸発させる方法、あらかじめ1次粒径を1 μ m以下に微細化した変性ポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂中で凝集しない温度で溶融させて分散させる方法、あらかじめ1次粒径を1 μ m以下に微細化した変性ポリオレフィン樹脂とポリエステル樹脂構成モノマーを含む溶液中においてモノマーを重合させポリエステル樹脂を製造するとともに変性ポリオレフィン樹脂がポリエステル中に分散した状態にする方法、さらに2つの樹脂を溶融混合して機械的なせん断力で変性ポリオレフィン樹脂を微細化する方法等があり、いずれの方法も可能である。

【0039】

また、混合、溶融する装置としては、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V形ブレンダーなどの混合装置や、1軸または2軸の押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの溶融混合装置が使用でき、それらを組み合わせて、たとえばタンブラーブレンダーで機械的に混合した後に押出機で溶融混合すること

により分散性の高い混合樹脂が得られる。

【0040】

また、本発明の効果を妨げない限り、これらの混合樹脂に光安定剤、耐衝撃改良剤、相溶化剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、反応触媒、着色防止剤、ラジカル禁止剤、可塑剤、帯電防止剤、末端封鎖剤、酸化防止剤、熱安定剤、離型剤、難燃剤、抗菌剤、抗黴剤等の添加剤を添加しても良い。これらの添加剤の含有量としては、本発明では、混合樹脂100重量部に対して、0.005重量部以上15重量部以下が好ましい。さらに望ましくは0.01重量部以上2重量部以下、特に望ましくは0.05重量部以上0.5重量部以下である。0.005重量部未満では効果が不十分で、一方15重量部を超えると添加剤が過剰となりポリエステル樹脂相に含まれる成分が機械的性能を低下させる。

【0041】

滑り性、成形加工性、耐衝撃性の向上に効果がある無機粒子としては乾式法および湿式法シリカ、多孔質シリカ、コロイド状シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、スピネル、酸化鉄、リン酸カルシウム等、また有機粒子あるいは有機高分子粒子としてはポリスチレン粒子、架橋ポリスチレン粒子、スチレン-アクリル系架橋粒子、アクリル系架橋粒子、スチレン-メタクリル系架橋粒子、メタクリル系架橋粒子などのビニル系粒子、シリコーン、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニルエステル、フェノール樹脂等を構成成分とする粒子を挙げることができる。これら粒子の粒子径、含有量は特に限定されるものではないが、性能を最大限に発揮するためには粒子径は0.01~5 μ mの範囲が好ましく、さらには0.1~2.5 μ mの範囲が好ましい。また、それらの粒径分布は鋭く、標準偏差0.5以下が好ましい。粒子の形状は好ましくは長径/短径の比が1.0~1.2であり、さらに、真球に近いものが望ましい。

【0042】

反応触媒としては例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物等、

着色防止剤としては例えばリン化合物等を挙げることができる。

【0043】

ラジカル禁止剤としては、フェノール系ラジカル禁止剤、リン系ラジカル禁止剤、スルフィド系ラジカル禁止剤、及び窒素系ラジカル禁止剤から選ばれる1種または2種以上が挙げられる。

【0044】

可塑剤としては、炭素数2～20の脂肪酸多塩基酸又はそのエステル誘導体に対する炭素数8～20の芳香族多塩基酸又はそのエステル誘導体のモル比が0～2.0である多塩基酸成分と、炭素数2～20の脂肪族アルコールとを縮重合したものを、炭素数2～20の一塩基酸又はそのエステル誘導体及び／又は炭素数1～18の一価アルコールで末端エステル化したポリエステルからなる可塑剤を挙げることができる。

【0045】

帯電防止剤としては、成膜工程におけるフィルムのロールへの巻き付きや、フィルム表面への汚れ付着等の静電気障害を防止することを目的として、特開平5-222357号公報に開示される帯電防止剤等の樹脂組成物中に練り込む方法や、フィルム表面に特開平5-1164号公報に記載されている帯電防止剤を塗布する方法などを必要に応じて適用することができる。さらに、抗菌剤としては、特開平11-48431号公報、特開平11-138702号公報等を開示されている従来公知の抗菌剤を必要に応じて使用することができる。

【0046】

本発明の混合樹脂は、ゲルマニウム、アンチモン、チタンから選ばれる少なくとも一種以上の元素を1～500ppm含有することが好ましい。より好ましくは3～300ppmである。ゲルマニウム、アンチモン、チタンから選ばれる少なくとも一種以上の元素量が1ppmに満たないとフレーバー性向上の効果が十分でない場合があり、500ppmを越えるとポリエステルに異物が発生し結晶核剤となり結晶化しやすくなるため、耐衝撃性が悪化したり、耐熱性が低下したりする場合がある。これらの元素の中ではフレーバー性の点からゲルマニウム元素が特に好ましい。

【0047】

本発明の樹脂に、ゲルマニウム、アンチモン、チタンから選ばれる少なくとも一種以上の元素を含有させるために使用する化合物は、ゲルマニウム化合物としては、例えば二酸化ゲルマニウム、結晶水含有水酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム酸化物、水酸化物、あるいはゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラブトキシド、ゲルマニウムエチレングリコキシド等のゲルマニウムアルコキシド化合物、ゲルマニウムフェノレート、ゲルマニウム β -ナフトレート等のゲルマニウムフェノキシド化合物、リン酸ゲルマニウム、亜リン酸ゲルマニウム等のリン含有ゲルマニウム化合物、酢酸ゲルマニウム等を挙げることができる。

【0048】

アンチモン化合物としては、三酸化二アンチモン、三弗化アンチモン、酢酸アンチモン、硼酸アンチモン、ギ酸アンチモン、亜アンチモン酸等を挙げることができる。

【0049】

チタン化合物としては、二酸化チタン等の酸化物、水酸化チタニウム等の水酸化物、テトラメトキシチタネート、テトラエトキシチタネート、テトラプロポキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート、テトラブトキシチタネート等のアルコキシド化合物、テトラヒドロキシエチルチタネート等のグリコキシド化合物、フェノキシド化合物、酢酸塩等の化合物を挙げることができる。

【0050】

上記の元素をポリエステルに含有させる方法は従来公知の任意の方法を採用することができ特に限定されるものではなく、通常ポリエステルの製造が完結する以前の任意の段階において、反応触媒として添加することが好ましい。このような方法として、ゲルマニウムの場合を例に挙げると、ゲルマニウム化合物の粉体をそのまま添加する方法や、あるいは特公昭54-22234号公報に記載されているように、ポリエステルの出発原料であるグリコール成分中にゲルマニウム化合物を溶解させて添加する方法等を挙げることができる。

【0051】

さらに、本発明の混合樹脂はフレーバー性の点から樹脂中のアセトアルデヒド含有量を10ppm以下とすることが好ましく、より好ましくは7ppm以下である。アセトアルデヒド含有量がかかる範囲、特に10ppmを越えるとフレーバー性に劣る場合がある。アセトアルデヒド含有量を10ppm以下とする方法は特に限定されるものではない。例えばポリエステル樹脂を重縮合反応等で製造する際の熱分解によって生じるアセトアルデヒドを除去するため、樹脂を減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において、ポリエステルの融点以下の温度で熱処理する方法等によって得られた混合樹脂をフィルムに成形する方法等を挙げることができ、好ましくは樹脂を減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において150℃以上、融点以下の温度での固相重合したポリエステル樹脂を用いる方法がよい。また、同様に本発明の混合樹脂はフレーバー性の点から樹脂中の環状三量体等からなるオリゴマはより少ない方が好ましい。特に環状三量体の含有量を0.9重量%以下とすることが好ましく、特に0.7重量%以下とすることが好ましい。樹脂中のオリゴマ含有量がかかる範囲、特に0.9重量%を越えるとフレーバー性に劣る場合がある。オリゴマ含有量を0.9重量%以下とする方法は特に限定されるものではないが、上述のアセトアルデヒド含有量を減少させる方法と同様の方法等を採用することで達成できる。

【0052】

過酷な成形に対応するための樹脂フィルムの機械的性能としては、破断伸びが20%以上、好ましくは50%以上であり、破断強度が20N/mm²以上であることが望ましい。ここで、樹脂フィルムの破断伸び、破断強度は、通常の引張り試験機により求められる。引張り試験方法としては、5mm×60mmの樹脂フィルムをチャック間距離30mmにセットし、25℃の一定温度下で引張り速度20mm/分で引張り試験を行い求めることができる。低温での引張り特性を求める場合は0～5℃の一定温度下で同様の引張り試験を行うことにより求めることができる。樹脂フィルムは、フィルム、樹脂ラミネート鋼板または成形体いずれから採取しても良い。

【0053】

第2発明では、粒子径0.1～5μmの粒状の状態フィルム中に存在する変

性ポリオレフィン樹脂の量が全フィルム中の体積分率で3～25vol%の範囲であると規定した。前述したように、粒子径が0.1 μ m未満の粒子は混合樹脂の物性に何ら影響を及ぼさないし、一方、粒子径が5 μ mを超える粒子についても混合樹脂の加工性等の物性を改善しないかむしろ低下させるため、耐衝撃性の向上に寄与する粒状の変性ポリエステル樹脂は粒径が等価球換算径で0.1～5 μ mのものだけである。このサイズの粒子の、フィルム全体における体積の絶対値でフィルム物性が整理できるため、体積分率で3～25vol%の範囲であると規定した。変性ポリオレフィン樹脂の体積比率が3vol%未満では耐衝撃性の向上に不十分であり、25vol%を超えると加工性等の性能を低下させる。

【0054】

さらに、フィルム中の1辺10 μ mの立方体中（体積1000 μ m³）の、粒子径0.1～5 μ mの粒状の状態でフィルム中に存在する変性ポリオレフィン樹脂の数としては、5～10⁵個の範囲が好ましい。さらに好ましくは50～10⁴個である。5個未満では耐衝撃性の向上に不十分であり、10⁵個を超えると加工性等の性能を低下させる。

【0055】

第3発明では、混合樹脂中のポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸成分において、全テレフタル酸量と全イソフタル酸量の割合がモル比率で97：3～85：15と規定した。本発明における混合樹脂においては、樹脂中の変性ポリオレフィンがポリエステル樹脂の結晶化を妨げ、加工や加熱等による密着性や耐食性の低下が起こりにくくなるため、変性ポリオレフィン樹脂を含有しない場合に比べて最適な比率はテレフタル酸リッチ側に広がり、イソフタル酸を全く含まないホモエチレンテレフタレート樹脂をポリエステル樹脂として使用しても本発明の変性ポリオレフィン樹脂を含有する場合は通常の缶用材料としての使用が可能である。さらに、イソフタル酸比率が3モル%共重合化されれば加工、加熱後の密着性が飛躍的に向上する。85：15よりイソフタル酸が多くなると融点が低下し、成型加工時の耐熱性が劣る可能性がある。

【0056】

第4発明において、顔料を5～40重量%に規定したのは、変性ポリオレフィ

ン樹脂を分散させたポリエステル樹脂中では顔料の分散性も向上し、より少量の顔料の添加で目的の色調が得られるからである。この場合、5重量%未満では所望の色調を得ることができず、40重量%を超えると加工性が低下する。顔料の種類は特に限定されるものではないが、本発明の効果を妨げない限り、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、エアロジル、二酸化チタン、亜鉛華、グロスホワイト、アルミナホワイト、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、マグネタイト、コバルトブルー、ベンガラ等を適宜使用し、金属ラミネート板あるいは、金属缶を好ましい色調に仕上げる事が可能となる。

【0057】

第5発明において、第1発明～第4発明のいずれかに記載の金属板ラミネート用樹脂フィルムを製造する方法として、原料樹脂を、ポリエチレンテレフタレート及び／またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂中に、粒子径が0.1～5 μ mの粒状の変性ポリオレフィン樹脂をあらかじめ分散させた混合樹脂とし、該混合樹脂を押出し機に挿入し、熔融させ、フィルム成形する方法を示した。この方法により、より変性ポリオレフィン樹脂の粒径が揃った樹脂フィルムが得られ、その結果耐衝撃性等の性能も高まる。前記の混合樹脂を得る方法としては、上記の混合方法をそのまま用いることができ、その際、温度管理や温度変化等の温度制御を通常の混合方法に比べ厳しくしたり、混合時間を通常の混合時間に比べて例えば3倍～10倍程度長くしたり、混合時の機械的なせん断速度を通常の数値に比べて、例えば2倍～5倍程度速くしたりなどする。このような粒径の揃った樹脂を押出し機で熔融してフィルム化する方が、フィルム成形しながら変性ポリオレフィン樹脂を分散させるよりも、はるかに粒状樹脂の粒径分布が狭まり、その結果各種性能において優れた性能が得られる。

【0058】

第6発明において、膜厚が10～50 μ mの範囲に規定される理由は、上限値は経済的な観点、下限値は、耐衝撃性、加工性の観点からである。すなわち、膜厚が10 μ m以上になると耐衝撃性、加工性がより優れるが、膜厚が50 μ mを超えると樹脂フィルムのコストが上昇し、また耐衝撃性、加工性の向上効果が飽

和するためである。

【0059】

本発明の金属板は特に限定されないが、成形性の点で鉄及びアルミニウムを素材とする金属板が好ましい。鉄を素材とする金属板の場合、その表面に樹脂密着性や耐食性を改善するため、無機酸化物被膜層、例えばクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸／リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理、クロムクロメート処理などで代表される化成処理被覆層を設けてもよい。また、展延性金属メッキ層、例えばニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、砲金、真ちゅうなどのメッキ層を設けてもよい。また、スズメッキの場合は、 $0.5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、ニッケルまたはアルミニウムの場合 $1.8 \sim 20 \text{ g/m}^2$ のメッキ量を有するものが加工性および樹脂密着性の点から特に好ましい。このような金属板は、厚さが、通常 $0.01 \sim 5 \text{ mm}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ mm}$ である。そして、金属板片面上または両面上に、前記発明にある樹脂組成物層を被覆した樹脂ラミネート層が形成される。

【0060】

第7発明において、樹脂フィルムのフィルム面と平行な方向の面配向係数を 0.010 未満と規定したのは、この範囲のものは特に加工性が優れるためである。面配向係数の上昇に伴い加工度は劣ってくる。これは、先述したように配向結晶が塑性変形を妨げる為であるが、本発明の面配向係数の範囲であれば、実質的に加工性に悪影響を与えないレベルである。また、第7発明の面配向係数の領域でも、従来技術に比較して、充分優れる耐衝撃性を有するが、要求される加工性と耐衝撃性を考慮して、意図的に面配向係数を 0.010 以上に上げ、さらに優れた耐衝撃性を得ることも可能である。

【0061】

鉄を素材とする金属板の場合、第8発明に規定する電解クロメート処理鋼板が、本発明の樹脂フィルムとの密着性、耐食性、製造コストの観点から特に好ましい。本発明の樹脂は、加工や加熱後の密着性に優れるため、金属クロムおよびクロム酸化物の最適範囲が現行の樹脂の場合よりも広がる。しかし、より高い性能を求める場合には本発明の範囲が最適ということが見出された。金属クロム層の

金属クロム量の下限を 50 mg/m^2 と規定したのは、 50 mg/m^2 未満では耐食性、加工後密着性が不十分な場合があり、上限を 200 mg/m^2 に規定したのは、 200 mg/m^2 を超えると耐食性、加工後密着性の向上効果が飽和し、逆に製造コスト上昇するからである。クロム酸化物中のクロム量の金属クロム換算量の下限を 3 mg/m^2 と規定したのは、 3 mg/m^2 未満になると密着性が劣る場合があり、上限を 30 mg/m^2 に規定したのは 30 mg/m^2 を超えると色調が悪化する他、密着性も劣るからである。

【0062】

第9発明において、樹脂フィルムが押出しラミネート法により被覆されたものに限定される理由は、ラミネート時の気泡巻き込みを防止する観点で、押出しラミネート法が優れるからである。一般的なフィルムラミネート方式では、特にラミネート速度が上昇するにしたがって、気泡が巻き込まれやすくなる。巻き込まれた気泡は、単に下地金属板との密着力低下を引き起こすだけでなく、耐衝撃性にも悪影響を与える。本発明者らは、衝撃に対して、気泡の際部に応力集中が起こるため、この部分が脆くフィルム破壊の起点となっていることを突き止めている。さらに、樹脂をフィルム成形してラミネートする工程と、樹脂を直接押出してラミネートする工程との差より生じる製造コストの差も押出し法の利点である。本発明の樹脂が、従来のポリエステル樹脂では不可能であった押出しラミネートによる製造が可能であるのは、本発明の樹脂が実質無配向状態でも十分な性能が得られるためで、従来のポリエステル樹脂が配向量の厳重な管理を必要とするためそのような管理ができない直接押出しによる製造が不可能であったのに比べ、製造面における利点も大きい。

【0063】

第10発明において、金属板の加熱温度の下限を混合樹脂中のポリエステル樹脂の融点 -70°C と設定したのは、下限値未満では、金属板との密着力が十分でないためであり、上限値をポリエステル樹脂の融点 $+30^\circ\text{C}$ と設定したのは、上限値を超えるとフィルム層がラミネートロールに融着してしまうためである。前述したように、本発明の樹脂は、加工や加熱後の密着性に優れるため、フィルムラミネートにおける製造条件の最適範囲が現行の樹脂の場合よりも大きく広がり

、製造管理、品質管理の点で省力化、安定化が可能となり有利である。

【0064】

第11発明において、混合樹脂の熔融温度を混合樹脂中のポリエステル樹脂の融点 (T_m) に対して、 $T_m + 10^\circ\text{C}$ 以上、 $T_m + 40^\circ\text{C}$ 以下と規定したのは、 $T_m + 10^\circ\text{C}$ 未満では、樹脂の粘度が著しく劣るため、品質安定性、生産性に劣るためであり、 $T_m + 40^\circ\text{C}$ を超えると、ラミネートロールへの密着、気泡の混入、樹脂の劣化などが問題となるためである。同様に、本発明の樹脂は、押出しラミネートにおける製造条件においても、厳しい管理を必要としないため、製造管理、品質管理の点で省力化、安定化が可能となり有利である。

【0065】

第12発明において、原料樹脂を、ポリエチレンテレフタレート及び／またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂中に、粒子径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒状の変性ポリオレフィン樹脂をあらかじめ分散させた混合樹脂とし、該混合樹脂を押出し機に挿入し、熔融させた後、金属板の表面に直接押出しラミネートする方法を示した。

第5発明の場合と同様に、この方法の方がより変性ポリオレフィン樹脂の粒径が揃った樹脂フィルムが得られ、その結果耐衝撃性等の性能も高まる。

この方法により、より変性ポリオレフィン樹脂の粒径が揃った樹脂フィルムが得られ、その結果耐衝撃性等の性能も高まる。前記の混合樹脂を得る方法としては、上記の混合方法をそのまま用いることができ、その際、温度管理や温度変化等の温度制御を通常の混合方法に比べ厳しくしたり、混合時間を通常の混合時間に比べて例えば3倍～10倍程度長くしたり、混合時の機械的なせん断速度を通常の速度に比べて、例えば2倍～5倍程度速くしたりなどする。このような粒径の揃った樹脂を押出し機で熔融してフィルム化する方が、フィルム成形しながら変性ポリオレフィン樹脂を分散させるよりも、はるかに粒状樹脂の粒径分布が狭まり、その結果各種性能において優れた性能が得られる。

【0066】

フィルムの製造においては、フィルムが延伸されていても無延伸状態でも構わない。この場合、延伸は公知の方法で1軸または2軸方向に延伸をかけられるが

、機械的性能の点から、2軸延伸がより優れる。さらに、本発明においては、本発明の効果を妨げない限り、プライマー層を金属板との密着層として設けても良い。本発明のラミネート金属板は、樹脂層と金属板の一次密着性、加工後密着性とも優れたものであるが、より厳しい腐食環境、あるいはより優れた密着性が要求される環境下では、プライマー層を設けて、要求に応じた特性を付与できる。例えば、金属缶として使用する場合、より腐食性の強い内容物を充填すると、樹脂層を通して、内容物が金属板との界面に侵入し、金属板を腐食させ、フィルムとの密着性が劣化する可能性がある。このような場合、適切なプライマー層を設けることにより樹脂層の剥離を防ぐことが可能となる。

【0067】

プライマーの種類は特に限定されるものではないが、公知のプライマー層を用いることも可能である。例えば、特公昭60-12233号公報に開示されるポリエステル樹脂系の水系分散剤、特公昭63-13829号公報に開示されるエポキシ系プライマー、特開昭61-149341号公報に開示される各種官能基を有する重合体等が挙げられる。また、プライマー層の形成方法は特に限定されるものではないが、金属板にプライマー塗料を塗布-乾燥、あるいは、本発明のフィルムにプライマー塗料を塗布-乾燥してもよく、あるいは金属板にプライマーフィルムをラミネートしても良いし、さらには、本発明のフィルムとプライマー層を貼り合わせたフィルムをラミネートしても良い。

【0068】

本発明の樹脂ラミネート金属板は、本発明の樹脂フィルムが被覆されていれば良く、必要に応じて公知の樹脂フィルムを本発明の樹脂フィルムの下層及び／又は上層に積層して金属板に被覆しても良い。

【0069】

本発明の金属板ラミネート用樹脂フィルムは、絞り成形やしごき成形によって製造されるツーピース金属缶の内面被覆用途に好適に使用することができる。また、本発明の前記フィルムは、ツーピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底の被覆用としても良好な金属密着性、成形性を有するため、この用途にも好ましく使用することができる。

【0070】

前記フィルムを被覆したラミネート金属板は、加工性、耐衝撃性、密着性に優れるので、材料の板厚減少が進み、特に過酷な成形を強いられる薄肉深絞り缶用途へ使用する材料として好適である。

【0071】

【実施例】

＜実施例1＞

1次粒子径を $0.3\mu\text{m}$ としたカルボン酸誘導基変性ポリオレフィン樹脂を出発原料として、表1および表2に示す配合比でポリエステル樹脂とタンブラーブレNDERを使用してコールドブレンドした後、2軸押出し機を用いて 260°C で溶融混練して変性ポリオレフィン樹脂が分散したポリエステル樹脂原料ペレットを得た。その原料樹脂ペレットを1軸押出し機でTダイより押出し、 $5\sim 55\mu\text{m}$ の厚みの樹脂フィルムを作製した。

【0072】

使用したポリエステル樹脂およびカルボン酸誘導基変性ポリオレフィン樹脂は以下の通りである。

【0073】

1. ポリエステル樹脂

- ①PET/I(18)：テレフタル酸とイソフタル酸比率が82：18のエチレンフタレート-エチレンイソフタレート共重合樹脂（カネボウ合繊(株)社製）、固有粘度 0.6dl/g 、 $T_g 58^{\circ}\text{C}$ 、 $T_c 210^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m 215^{\circ}\text{C}$ 、Ge含有量 10ppm
- ②PET/I(10)：テレフタル酸とイソフタル酸比率が90：10のエチレンフタレート-エチレンイソフタレート共重合樹脂（カネボウ合繊(株)社製IP121B）、固有粘度 0.6dl/g 、 $T_g 70^{\circ}\text{C}$ 、 $T_c 170^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m 230^{\circ}\text{C}$ 、Ge含有量 10ppm
- ③PET/I(5)：テレフタル酸とイソフタル酸比率が95：5のエチレンフタレート-エチレンイソフタレート共重合樹脂（カネボウ合繊(株)社製）、固有粘度 0.62dl/g 、 $T_g 72^{\circ}\text{C}$ 、 $T_c 156^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m 255^{\circ}\text{C}$ 、Ge含有量

20 ppm

④PET/I (2) : テレフタル酸とイソフタル酸比率が98 : 2のエチレンフタレート-エチレンイソフタレート共重合樹脂 (カネボウ合繊(株)社製)、固有粘度0.6 dl/g、Tg 68℃、Tc 150℃、Tm 250℃、Ge含有量10 ppm

⑤PET : ホモポリエチレンフタレート樹脂 (カネボウ合繊(株)社製EFG10)、固有粘度0.62 dl/g、Tg 72℃、Tc 150℃、Tm 255℃、Ge含有量20 ppm

【0074】

2. カルボン酸誘導基変性ポリオレフィン樹脂

①EM1 : ポリメタクリル酸メチルー (エチレン-アクリル酸エチル共重合体) グラフト共重合体 (日本油脂(株)社製モディパーA5200)、カルボン酸誘導官能基の重量比率21重量%、ガラス転移温度: -30℃以下

②EM2 : ポリメタクリル酸メチルー (エチレン-アクリル酸エチルー無水マレイン酸共重合体) グラフト共重合体 (日本油脂(株)社製モディパーA8200)、カルボン酸誘導官能基の重量比率18重量%、ガラス転移温度: -30℃以下

③EM3 : エチレン-アクリル酸エチルー無水マレイン酸共重合体 (住友化学工業(株)社製ボンダインHX8290)、カルボン酸誘導官能基の重量比率11重量%、ガラス転移温度: -30℃以下

④EM4 : エチレン-メタクリル酸共重合体 (三井デュポンポリケミカル(株)社製ニュクレルN1560)、カルボン酸誘導官能基の重量比率8重量%、ガラス転移温度: -30℃以下

⑤EM5 : エチレン-メタクリル酸共重合体の50% Zn中和物 (三井デュポンポリケミカル(株)社製ニュクレルN1560をZnで一部中和したもの)、カルボン酸誘導官能基の重量比率7重量%、ガラス転移温度: -30℃以下

⑥EM6 : エチレン-メタクリル酸共重合体の70% Zn中和物 (三井デュポンポリケミカル(株)社製ニュクレルN1035をNaで一部中和したもの)、カルボン酸誘導官能基の重量比率5重量%、ガラス転移温度: -30℃以下

⑦EM7 : エチレン-メタクリル酸共重合体 (三井デュポンポリケミカル(株)社

製ニユクレル N0200H)、カルボン酸誘導官能基の重量比率 1 重量%、ガラス転移温度: -30°C 以下

⑧EM8: ポリスチレンー (エチレンーアクリル酸エチル共重合体) グラフト共重合体 (日本油脂(株)社製モディパーA5100)、カルボン酸誘導官能基の重量比率 6 重量%、ガラス転移温度: 20°C

⑨EPR: エチレンープロピレングム (JSR(株)社製EP07P)、カルボン酸誘導官能基の重量比率 0 重量%、ガラス転移温度: -30°C 以下

【0075】

ペレット化されたカルボン酸誘導基変性ポリオレフィン樹脂を出発原料として、表2の比較例14に示す配合比でポリエステル樹脂とそのまま1軸押出し機を用いて 260°C で熔融混練し、変性ポリオレフィン樹脂とポリエステル樹脂の混合樹脂をTダイより押出し、 $25\mu\text{m}$ の厚みの樹脂フィルムを作製した。

【0076】

樹脂フィルム中に分散する変性ポリオレフィン樹脂の粒子径は、アルカリ性の水溶液で表層のポリエステル樹脂をエッチングして変性ポリオレフィン粒子を残し、その長径および短径を一つ一つ測定して、粒子径 (等価球換算) を算出し、その体積比率、1辺 $10\mu\text{m}$ 中のフィルム中粒子数を求めた。また、表中の各種温度は、前述したDSCを用いる方法で測定した。

【0077】

金属板としては、薄肉化深絞り缶用として厚さ 0.18mm 、DI缶用として厚さ 0.23mm で、いずれもテンパー度DR9、金属クロム層 $80\text{mg}/\text{m}^2$ 、クロム酸化物層 $15\text{mg}/\text{m}^2$ (金属クロム換算) のティン・フリー・スチール (以下TFSと略す) を用い、前記のようにして得られた樹脂フィルムを、誘導加熱方式で加熱した前記各金属板の両面に熱圧着した後、水中急冷する熱接着法でラミネート金属板を得た。なお、ラミネート時の金属板温度 (ラミネート温度) を表3および表4に示す。

【0078】

ラミネート金属板の面配向係数については、アッペ屈折計を用い、光源はナトリウム/D線、中間液はヨウ化メチレン、温度は 25°C の条件で屈折率を測定し

て、フィルム面の金属板長手方向の屈折率 N_x 、フィルム面の金属板幅方向の屈折率 N_y 、フィルムの厚み方向の屈折率 N_z を求め、下式から面配向係数 N_s を算出した。

$$\text{面配向係数 } (N_s) = (N_x + N_y) / 2 - N_z$$

【0079】

さらに、前記で得たラミネート金属板を、製缶加工し、歪み取り熱処理を施して供試缶を作製し、製缶した缶体のフィルムの加工性、耐衝撃性、加工後の密着性、加熱後の密着性を調査した。

【0080】

調査方法の詳細を以下に記載する。

1. 薄肉化深絞り成形による評価

厚さ0.18mmのTFSを使用したラミネート金属板について、以下のようにして薄肉化深絞り缶を製造し、薄肉化深絞り缶適正を調査した。

1-1. 製缶加工

ラミネート金属板を、以下の条件で第一段絞り、再絞りを行い薄肉化深絞り缶を得た。

・第一段絞り

ブランク径…150～160mm

1段絞り …絞り比1.65

・再絞り

第1次再絞り…絞り比：1.25

第2次再絞り…絞り比：1.25

再絞り工程のダイスコーナー部の曲率半径：0.4mm

再絞り時のしわ押さえ加重…39227N（4000kg）

・缶胴部の平均薄肉化率

成形前のラミネート金属板の厚さに対し40～55%

1-2. 歪取り熱処理

製缶加工に伴い導入されたフィルムの加工歪をフィルム融点-15℃の熱環境下で30秒間加熱保持した後に急冷した。

【0081】

1-3. 薄肉化深絞り缶適正の評価

(1) 加工性

フィルムの損傷を伴うことなく製缶加工できる限界によって、下記のごとく評価した。なお、合格は○以上の評価のものである。

限界加工度（薄肉化率） : 評価

薄肉化率 40% の成形不可 : ×× (劣)

薄肉化率 40% まで成形可 : × ↑

薄肉化率 45% まで成形可 : △

薄肉化率 50% まで成形可 : ○ ↓

薄肉化率 55% まで成形可 : ◎ (優)

【0082】

(2) 室温および低温耐衝撃性評価

歪取り熱処理を施した缶体（薄肉化率 50%）にネック加工を施し、缶体中に、蒸留水を充填して蓋を取りつけ巻き締めた後、缶底に、30cm の高さから 0.5kg の鉄球を落下させて衝撃を与えた。次に蓋をあけ、缶内部に、被衝撃部が浸るように、1% 食塩水を充填し、5 分浸漬後、液中に浸した白金電極と缶金属部に 6V の負荷をかけ、さらに 5 分後の電流値を読み取り、以下のように評価した。同じ試験を、室温 20℃ の時と 0℃ の時に行い、前者を室温耐衝撃性、後者を低温耐衝撃性とした。なお、合格は○以上の評価のものである。

(室温耐衝撃性評価)

試験結果 : 評価

電流値が 30mA 以上 : ×× (劣)

電流値が 10mA 以上～30mA 未満 : × ↑

電流値が 5mA 以上～10mA 未満 : △

電流値が 1mA 以上～5mA 未満 : ○ ↓

電流値が 1mA 未満 : ◎ (優)

(低温耐衝撃性評価)

試験結果 : 評価

電流値が 30 mA 以上	: △	(劣)
電流値が 10 mA 以上 ~ 30 mA 未満	: ○	↑
電流値が 5 mA 以上 ~ 10 mA 未満	: ◎	
電流値が 1 mA 以上 ~ 5 mA 未満	: ◎◎	↓
電流値が 1 mA 未満	: ◎◎◎	(優)

【0083】

(3) 加工後の密着性

歪取り熱処理を施した缶体の内面を洗浄し、クエン酸 1.5 重量% - 食塩 1.5 重量% の水溶液に 24 時間浸漬した後の、缶先端部の樹脂のはがれ長さを観察し、以下の通り評価した。なお、合格は○以上の評価のものである。

試験結果	: 評価
10 mm を超えるはがれ	: ×× (劣)
5 mm を超えて 10 mm 以下のはがれ	: × ↑
2 mm を超えて 5 mm 以下のはがれ	: △
2 mm 以下のはがれ	: ○ ↓
はがれ無し	: ◎ (優)

【0084】

(4) 加熱後の密着性

歪取り熱処理を施した缶体の内面を洗浄し、オープンにて 210℃ で 10 分空焼きした後の、缶先端部の樹脂のはがれ程度を観察し、以下の通り評価した。なお、合格は○以上の評価のものである。

試験結果	: 評価
10 % を超えるはがれ	: ×× (劣)
5 % を超えて 10 % 以下のはがれ	: × ↑
2 % を超えて 5 % 以下のはがれ	: △
2 % 以下のはがれ	: ○ ↓
はがれ無し	: ◎ (優)

【0085】

2. 絞りしごき成形 (DI 成形) による評価

厚さ 0.23 mm の T F S を使用したラミネート金属板について、以下のよう
にして D I 缶を製造し、D I 缶適正を調査した。

【0086】

2-1. 製缶加工

ラミネート金属板を、以下の条件で絞り、しごき成形を行い、D I 缶を得た。

・第一段絞り

ブランク径：150 mm

絞り比：1.6

・第二段絞り

絞り比：1.25

・しごき

しごきポンチ径：3 段アイアニング 65.8 mm ϕ

・缶胴部の総しごき率

成形前のラミネート金属板の厚さに対し 55 ~ 70 %

【0087】

2-2. 歪取り熱処理

製缶加工に伴い導入されたフィルムの加工歪をフィルム融点 - 15℃の熱環境
下で 30 秒間加熱保持した後に急冷した。

【0088】

2-3. D I 缶適正の評価

(1) 加工性

フィルムの損傷を伴うことなく製缶加工できる限界によって、下記のごとく評
価した。なお、合格は○以上の評価のものである。

限界加工度（総しごき率） ：評価

総しごき率 55 % の成形不可 ：××（劣）

総しごき率 55 % まで成形可 ：× ↑

総しごき率 60 % まで成形可 ：△

総しごき率 65 % まで成形可 ：○ ↓

総しごき率 70 % まで成形可 ：◎ （優）

10 mmを超えるはがれ	: ×× (劣)
5 mmを超えて10 mm以下のはがれ	: × ↑
2 mmを超えて5 mm以下のはがれ	: △
2 mm以下のはがれ	: ○ ↓
はがれ無し	: ◎ (優)

【0091】

(4) 加熱後の密着性

歪取り熱処理を施した缶体の内面を洗浄し、オーブンにて210℃で10分空焼きした後の、缶先端部の樹脂のはがれ程度を観察し、以下の通り評価した。なお、合格は○以上の評価のものである。

試験結果	: 評価
10 %を超えるはがれ	: ×× (劣)
5 %を超えて10 %以下のはがれ	: × ↑
2 %を超えて5 %以下のはがれ	: △
2 %以下のはがれ	: ○ ↓
はがれ無し	: ◎ (優)

調査結果を表3および表4に示す。

【0092】

【表1】

供試 フィルム	フィルム 厚み (μm)	ポリエステル樹脂		顔料 種類 含有量 *1)	樹脂種	カルボン酸誘導 官能基の重量比率 (wt%)	T _g (°C)	ポリオレフィン樹脂			延伸 の有無
		樹脂種	添加剤					全樹脂中の 配合量 (wt%)	粒子径0.1~5 μm の 粒子の体積比率 (vol%)	粒子径0.1~5 μm の 1辺10 μm の立方体中の数 (個)	
発明例 1	25	PET/(18)	無し	無し	0	EM4	8	15	12	2000	無延伸
発明例 2	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM4	8	15	12	2000	無延伸
発明例 3	25	PET/(5)	無し	無し	0	EM4	8	15	12	2000	無延伸
発明例 4	25	PET/(2)	無し	無し	0	EM4	8	15	12	2000	無延伸
発明例 5	25	PET	無し	無し	0	EM4	8	15	12	2000	無延伸
発明例 6	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM2	18	15	13	500	無延伸
発明例 7	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM4	8	15	12	2000	無延伸
発明例 8	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM5	7	15	12	2000	無延伸
発明例 9	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM6	5	15	12	2000	無延伸
発明例 10	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM8	6	15	12	2000	無延伸
発明例 11	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	5	3	3	無延伸
発明例 12	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	5	5	70	無延伸
発明例 13	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	10	8	30	無延伸
発明例 14	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	10	10	250	無延伸
発明例 15	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	15	15	500	無延伸
発明例 16	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	15	18	20000	無延伸
発明例 17	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	20	22	200000	無延伸
発明例 18	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	25	20	8000	無延伸
発明例 19	25	PET/(10)	無し	TiO ₂	3	EM5	7	15	12	2000	無延伸
発明例 20	25	PET/(10)	無し	TiO ₂	7	EM5	7	15	12	2000	無延伸
発明例 21	25	PET/(10)	無し	TiO ₂	15	EM5	7	15	12	2000	無延伸
発明例 22	25	PET/(10)	無し	TiO ₂	30	EM5	7	15	12	2000	無延伸
発明例 23	25	PET/(10)	無し	TiO ₂	50	EM5	7	15	12	2000	無延伸
発明例 24	5	PET/(10)	無し	無し	0	EM6	5	15	12	2000	無延伸

*1)顔料含有量は、全樹脂と顔料を合わせた全皮膜量に対する顔料の重量比率(wt%)

【 0 0 9 3 】

【 表 2 】

供試 フィルム	フィルム 厚み (μm)	ポリエステル樹脂		顔料		ポリオレフィン樹脂						延伸 の有無
		樹脂種	添加剤	種類	含有量 *1)	樹脂種	カルボン酸誘導 官能基の重量比率 (wt%)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	全樹脂中の 配合量 (wt%)	樹脂中の 粒子径0.1~5 μm の 粒子の体積比率 (vol%)	粒子径0.1~5 μm の粒子の 1辺10 μm の立方体中の数 (個)	
発明例 25	15	PET/(10)	無し	無し	0	EM6	5	<-30	15	12	2000	無延伸
発明例 26	20	PET/(10)	無し	無し	0	EM6	5	<-30	15	12	2000	無延伸
発明例 27	40	PET/(10)	無し	無し	0	EM6	5	<-30	15	12	2000	無延伸
発明例 28	55	PET/(10)	無し	無し	0	EM6	5	<-30	15	12	2000	無延伸
発明例 29	25	PET/(10)	*2) 0.3wt%	無し	0	EM3	11	<-30	15	12	2000	無延伸
発明例 30	25	PET/(10)	*3) 0.1wt%	無し	0	EM3	11	<-30	15	12	2000	無延伸
発明例 31	25	PET/(10)	*4) 3wt%	無し	0	EM3	11	<-30	15	12	2000	無延伸
発明例 32	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	12	2000	2軸延伸
発明例 33	25	PET70+ PET/(10)30%	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	12	2000	無延伸
発明例 34	25	PET40+ PET/(18)60%	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	12	2000	無延伸
比較例 1	25	PET/(18)	無し	無し	0	なし	-	-	0	0	0	無延伸
比較例 2	25	PET/(10)	無し	無し	0	なし	-	-	0	0	0	無延伸
比較例 3	25	PET/(10)	無し	無し	0	なし	-	-	0	0	0	2軸延伸
比較例 4	25	PET/(5)	無し	無し	0	なし	-	-	0	0	0	無延伸
比較例 5	25	PET/(2)	無し	無し	0	なし	-	-	0	0	0	無延伸
比較例 6	25	PET	無し	無し	0	なし	-	-	0	0	0	無延伸
比較例 7	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	2	2	3	無延伸
比較例 8	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	2	2	45	無延伸
比較例 9	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	35	28	15000	無延伸
比較例 10	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	35	28	120000	無延伸
比較例 11	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM1	21	<-30	15	14	40	無延伸
比較例 12	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM7	1	<-30	15	3	20	無延伸
比較例 13	25	PET/(10)	無し	無し	0	EPR	0	<-30	15	1	5	無延伸
比較例 14	25	PET/(10)	無し	無し	0	EM5	7	<-30	15	微粒子に分散せず	微粒子に分散せず	無延伸

*1) 顔料含有量は、全樹脂と顔料を合わせた全皮膜量に対する顔料の重量比率(wt%)

*2) 滑り剤のシリコンを混合樹脂100に対して3重量部添加

*3) ラジカル禁止剤のテトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-ヒドロキシハイドロキシナメート]メタンを混合樹脂100に対して0.1重量部添加

*4) 相溶化剤のボントワース20B(住友化学工業(株)社製)を混合樹脂100に対して3重量部添加

【0094】

【表3】

ラミネート 金属板	供試フィルム	ポリエスチル 樹脂融点 (°C)	ラミネート 温度 (°C)	面配向 係数	薄肉化深絞り缶				絞りしごき缶(DI缶)			
					加工性	耐衝撃性 (室温)	耐衝撃性 (低温)	加工後の 密着性	加工後の 密着性	耐衝撃性 (室温)	耐衝撃性 (低温)	加工後の 密着性
発明例 35	発明例 1	215	200	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 36	発明例 2	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 37	発明例 3	255	230	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 38	発明例 4	250	225	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 39	発明例 5	255	230	0	○	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 40	発明例 6	230	210	0	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 41	発明例 7	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 42	発明例 8	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 43	発明例 9	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 44	発明例 10	230	210	0	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎
発明例 45	発明例 11	230	210	0	○	◎	○	◎	◎	◎	○	◎
発明例 46	発明例 12	230	210	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例 47	発明例 13	230	210	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例 48	発明例 14	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 49	発明例 15	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 50	発明例 16	230	210	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例 51	発明例 17	230	210	0	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎
発明例 52	発明例 18	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 53	発明例 19	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 54	発明例 20	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 55	発明例 21	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 56	発明例 22	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 57	発明例 23	230	210	0	○	◎	◎◎	○	◎	◎	◎◎	◎
発明例 58	発明例 24	230	210	0	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0095】

【表 4】

ラミネート 金属板	供試フィルム	ポリエステル 樹脂融点 (°C)	ラミネート 温度 (°C)	面配向 係数	薄肉化深絞り缶				絞りしごき缶 (D缶)			
					加工性	耐衝撃性 (室温)	耐衝撃性 (低温)	加工後の 密着性	加工性	耐衝撃性 (室温)	耐衝撃性 (低温)	加工後の 密着性
発明例 59	発明例 25	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 60	発明例 26	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 61	発明例 27	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 62	発明例 28	230	210	0	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
発明例 63	発明例 29	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 64	発明例 30	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 65	発明例 31	230	210	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 66	発明例 32	230	210	0.005	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 67	発明例 33	255	230	0	○	◎	◎◎	◎	○	◎	◎◎	◎
発明例 68	発明例 34	255	230	0	○	◎	◎◎	◎	○	◎	◎◎	○
発明例 69	発明例 2	230	255	0	○	◎	◎◎	◎	○	◎	◎◎	◎
発明例 70	発明例 2	230	230	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 71	発明例 2	230	190	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎
発明例 72	発明例 2	230	170	0	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	○
発明例 73	発明例 32	230	200	0.015	○	◎	◎◎	◎	○	◎	◎◎	◎
比較例 15	比較例 1	215	200	0	△	××	△	△	△	××	△	△
比較例 16	比較例 2	230	210	0	△	××	△	△	△	××	△	△
比較例 17	比較例 3	255	230	0	×	×	△	△	×	××	△	△
比較例 18	比較例 4	250	225	0	△	××	△	△	△	××	△	△
比較例 19	比較例 5	255	230	0	×	××	△	×	×	××	△	×
比較例 20	比較例 6	230	210	0	××	××	△	××	××	××	△	△
比較例 21	比較例 7	230	210	0	○	×	△	△	○	××	△	○
比較例 22	比較例 8	230	210	0	○	△	△	○	○	×	△	○
比較例 23	比較例 9	230	210	0	×	○	△	×	×	○	△	×
比較例 24	比較例 10	230	210	0	××	○	△	××	××	○	△	○
比較例 25	比較例 11	230	210	0	×	○	△	○	×	○	△	○
比較例 26	比較例 12	230	210	0	△	△	△	△	△	×	△	△
比較例 27	比較例 13	230	210	0	×	××	△	×	×	××	△	×
比較例 28	比較例 14	230	210	0	××	××	△	××	××	××	△	△
比較例 29	発明例 2	230	265	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 30	発明例 2	230	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0096】

表1～表4から、いずれの缶種についても以下のことが判る。

発明例1～5は、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートの共重合比を種々変えたポリエステル樹脂に本発明で規定する変性ポリオレフィン樹脂を分散させたフィルムであり、これを本発明のラミネート条件でラミネートした発明例35～39は、非常に良好な成形性、耐衝撃性、密着性を示す。また、イソフタル酸分率の低いポリエステル樹脂を用いた発明例4のフィルムをラミネートした発明例38、さらにホモポリエチレンテレフタレートを用いた発明例5のフィルムをラミネートした発明例39は加工性、密着性に劣る傾向にあるが、全体的な性能は良好である。また、イソフタル酸分率の高いポリエステル樹脂を用いた発明例1のフィルムをラミネートした発明例35は融点がやや低いため加熱後の密着性に劣る傾向にあるが、全体的な性能は良好である。さらに、発明例33、34は、2種類の共重合比の異なるポリエステル樹脂を本発明の範囲で混合したものをを用いたフィルムであり、これを本発明のラミネート条件でラミネートした発明例67、68は、やや加工性に劣る傾向はあるが良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示す。一方、比較例1～6は、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートの共重合比を種々変えたポリエステル樹脂にポリオレフィン樹脂を含まないフィルムの例である。これらのフィルムをラミネートした比較例15～20は、特に耐衝撃性のレベルが低い。

【0097】

発明例6～10は、種々のポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂に分散させた混合樹脂であり、これをラミネートした発明例40～44はどれも良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示すが、カルボン酸誘導官能基比率のやや高いポリオレフィン樹脂を用いた発明例6のフィルムをラミネートした発明例40、およびガラス転移温度のやや高いポリオレフィン樹脂を用いた発明例10のフィルムをラミネートした発明例44は低温の耐衝撃性にやや劣る傾向があった。一方、比較例11～13は、カルボン酸誘導官能基比率が本発明の範囲を外れるポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂に分散させた混合樹脂であり、これをラミネートした比較例25～27はどれも加工性と耐衝撃性に劣る。

【0098】

比較例 14 は、カルボン酸誘導基変性ポリオレフィン樹脂とポリエステル樹脂を単純に混合しただけのフィルムで、ポリエステル樹脂中に変性ポリオレフィン樹脂が微粒子状に分散しないため、それをラミネートした比較例 28 では加工性、耐衝撃性ともに非常に劣る。

【0099】

発明例 11～18 は、ポリエステル樹脂中の変性ポリオレフィン樹脂の配合量、および分散状態を発明の範囲内で種々変化させたフィルムであるが、これを本発明のラミネート条件でラミネートした発明例 45～52 は、良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示す。しかしながら、分散する変性ポリオレフィン樹脂の量が少ない発明例 11 のフィルムをラミネートした発明例 45、および変性ポリオレフィン樹脂の粒子数が非常に多い発明例 17 のフィルムをラミネートした発明例 51 では、低温の耐衝撃性にやや劣る傾向がある。

【0100】

一方、比較例 7～10 は、ポリエステル樹脂中の変性ポリオレフィン樹脂の配合量が発明を満たさないフィルムであるが、これを本発明のラミネート条件でラミネートした比較例 21～24 は、加工性または耐衝撃性において非常に劣る。分散する変性ポリオレフィン樹脂の量が少ない比較例 7、8 のフィルムをラミネートした比較例 21、22 では室温の耐衝撃性に非常に劣り、変性ポリオレフィン樹脂の量が多い比較例 9、10 のフィルムをラミネートした比較例 23、24 では、加工性に非常に劣る。

【0101】

発明例 19～23 は、変性ポリオレフィン樹脂とポリエステル樹脂の混合樹脂に二酸化チタン顔料を混合したフィルムで、これを本発明のラミネート条件でラミネートした発明例 53～57 は、良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示し、また白色の均一な色調が得られるが、顔料添加量が望ましい範囲より少ない発明例 19 のフィルムをラミネートした発明例 53 ではやや色調の隠蔽性が不足している。一方、顔料添加量が望ましい範囲より多い発明例 23 のフィルムをラミネートした発明例 57 ではやや加工性が低下する。

【0102】

発明例 24～28 は、フィルムの膜厚を本発明の範囲で変化させたもので、これを本発明のラミネート条件でラミネートした発明例 58～62 は、いずれも良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示す。発明例 24 および 28 は、フィルムの膜厚が本発明の望ましい範囲を超えるため、これをラミネートした発明例 58 および 62 は、加工性、耐衝撃性とも、望ましい膜厚のものに比べてやや劣る。

【0103】

発明例 36 および 69～72 は、発明例 2 のフィルムについてラミネート条件を本発明の範囲内で変化させたものであるが、本発明の範囲であればラミネート温度に関わらず良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示す。一方、比較例 30 は、発明例 2 のフィルムを本発明のラミネート温度範囲の下限を下回る条件でラミネートしたものであり、フィルムが鋼板に密着しなかったため、評価不能であった。一方、比較例 29 は、発明例 2 のフィルムを本発明のラミネート温度範囲の上限を超える条件でラミネートしたため、ラミネートロールに融着して、やはり評価不能であった。

【0104】

発明例 29～31 は、本発明の変性ポリオレフィン樹脂とポリエステル樹脂の混合樹脂に滑剤、ラジカル禁止剤、および相溶化剤をそれぞれ混合したフィルムで、これを本発明のラミネート条件でラミネートした発明例 63～65 は、いずれも良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示す。さらに、添加した添加剤の機能に応じた、滑り性、耐ラジカル劣化性、および相溶性を併せ持ち、特に発明例 65 では高度の低温耐衝撃性が発現する。

【0105】

発明例 32 は、2 軸延伸法で製膜した本発明のフィルムであり、これをラミネートした発明例 66、73 は、いずれも良好な性能を示す。発明例 73 は、面配向係数が 0.015 であり、加工性が若干劣る。しかしながら、低温の耐衝撃性試験においては、面配向係数が低いものと比較してやや上回ることが確認された。発明例 66 は、第 7 発明の範囲の面配向係数を持つものであり、加工性、耐衝撃性とも極めて良好である。

【0106】

＜実施例 2＞

1 次粒子径を $0.3 \mu\text{m}$ としたカルボン酸誘導基変性ポリオレフィン樹脂を出発原料として、表 5 および表 6 に示す配合比でポリエステル樹脂とタンブラーブレンドャーを使用してコールドブレンドした後、2 軸押出し機を用いて 260°C で溶融混練して変性ポリオレフィン樹脂が分散したポリエステル樹脂原料ペレットを得た。

【0107】

金属板としては、実施例 1 と同様、薄肉化深絞り缶用として厚さ 0.18 mm 、D I 缶用として厚さ 0.23 mm で、いずれもテンパー度 DR 9、金属クロム層 80 mg/m^2 、クロム酸化物層 15 mg/m^2 (金属クロム換算) のティン・フリー・スチール (以下 TFS と略す) を用い、前記原料樹脂ペレットを 1 軸押出し機に挿入し、前記金属板の片面に、T ダイから直接溶融樹脂を押出し 2 本のロールで挟んで密着させながら一度冷却した後、反対側の面に同じ方法で樹脂をラミネートした直後水中急冷し、両面ラミネート金属板を得た。なお、ラミネート時の金属板の温度は 50°C とした。樹脂フィルムの膜厚は $6 \sim 55 \mu\text{m}$ になるように、T ダイのリップ開口幅を調節した。供試樹脂の種類、および押出しラミネート時の樹脂溶融温度を表 7 および表 8 に示す。ラミネート時の温度はまた、使用したポリエステル樹脂およびカルボン酸誘導基変性ポリオレフィン樹脂は実施例 1 で使用したものと同じである。

【0108】

ペレット化されたカルボン酸誘導基変性ポリオレフィン樹脂を出発原料として、表 6 の比較例 43 に示す配合比でポリエステル樹脂とそのまま 1 軸押出し機を用いて 260°C で溶融混練して得た変性ポリオレフィン樹脂とポリエステル樹脂の混合樹脂を T ダイより押出し、 $25 \mu\text{m}$ の厚みに直接押出しラミネートを前記 TFS に対し、行った。

【0109】

樹脂フィルム中に分散する変性ポリオレフィン樹脂の粒子径、表中の各種温度、ラミネート金属板の面配向係数測定方法は全て実施例 1 と同様である。前記で

得たラミネート金属板を、実施例 1 と同様にして、薄肉化深絞り缶または D I 缶に製缶加工し、歪み取り熱処理を施して供試缶を作製した。製缶した缶体のフィルム of 加工性、耐衝撃性、密着性を実施例 1 と同様に調査した。

調査結果を表 7 および表 8 に示す。

【 0 1 1 0 】

【表 5】

ラミネート 金属板	ポリエステル樹脂		顔料		ポリオレフィン樹脂					
	樹脂種	添加剤	種類	含有量 *1)	樹脂種	カルボン酸誘導 官能基の重量比率 (wt%)	Tg (°C)	全樹脂中の 配合量 (wt%)	粒子径0.1~5μmの 粒子の体積比率 (vol%)	粒子径0.1~5μmの粒子の 1辺10μmの立方体中の数 (個)
発明例 74	PET/(18)	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	14	2500
発明例 75	PET/(10)	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	14	2500
発明例 76	PET/(10)	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	14	2500
発明例 77	PET/(10)	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	14	2500
発明例 78	PET/(10)	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	14	2500
発明例 79	PET/(10)	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	14	2500
発明例 80	PET/(5)	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	14	2500
発明例 81	PET/(2)	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	14	2500
発明例 82	PET	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	14	2500
発明例 83	PET/(10)	無し	無し	0	EM2	18	<-30	15	15	1000
発明例 84	PET/(10)	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	14	2500
発明例 85	PET/(10)	無し	無し	0	EM5	7	<-30	15	14	2500
発明例 86	PET/(10)	無し	無し	0	EM6	5	<-30	15	14	2500
発明例 87	PET/(10)	無し	無し	0	EM8	6	20	15	14	2500
発明例 88	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	5	4	4
発明例 89	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	5	8	100
発明例 90	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	10	10	50
発明例 91	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	10	12	500
発明例 92	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	15	18	800
発明例 93	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	15	20	22000
発明例 94	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	20	24	250000
発明例 95	PET/(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	25	22	10000
発明例 96	PET/(10)	無し	TiO ₂	3	EM5	7	<-30	15	14	2500
発明例 97	PET/(10)	無し	TiO ₂	7	EM5	7	<-30	15	14	2500
発明例 98	PET/(10)	無し	TiO ₂	15	EM5	7	<-30	15	14	2500
発明例 99	PET/(10)	無し	TiO ₂	30	EM5	7	<-30	15	14	2500
発明例 100	PET/(10)	無し	TiO ₂	50	EM5	7	<-30	15	14	2500

*)顔料含有量は、全樹脂と顔料を合わせた全皮膜量に対する顔料の重量比率(wt%)

*1)原料含有量は、全樹脂と顔料を合わせた全皮膜量に対する顔料の重量比率(wt%)

【0111】

【表 6】

ラミネート 金属板	ポリエステル樹脂		顔料		ポリオレフィン樹脂					
	樹脂種	添加剤	種類	含有量 *1)	樹脂種	カルボン酸誘導 官能基の重量比率 (wt%)	Tg (°C)	全樹脂中の 配合量 (wt%)	粒子径0.1~5μmの 粒子の体積比率 (vol%)	粒子径0.1~5μmの粒子の 1辺10μmの立方体中の数 (個)
発明例 101 発明例 102 発明例 103 発明例 104 発明例 105 発明例 106 発明例 107 発明例 108 発明例 109	PET/I(10)	無し	無し	0	EM6	5	<-30	15	14	2500
	PET/I(10)	無し	無し	0	EM6	5	<-30	15	14	2500
	PET/I(10)	無し	無し	0	EM6	5	<-30	15	14	2500
	PET/I(10)	無し	無し	0	EM6	5	<-30	15	14	2500
	PET/I(10)	無し	無し	0	EM6	5	<-30	15	14	2500
	PET/I(10)	無し	無し	0	EM6	5	<-30	15	14	2500
	PET/I(10)	*2) 0.3wt%	無し	0	EM3	11	<-30	15	14	2500
	PET/I(10)	*3) 0.1wt%	無し	0	EM3	11	<-30	15	14	2500
	PET/I(10)	*4) 3wt%	無し	0	EM3	11	<-30	15	14	2500
	PET70+ PET/I(10)30%	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	14	2500
発明例 110 比較例 31 比較例 32 比較例 33 比較例 34 比較例 35 比較例 36 比較例 37 比較例 38 比較例 39 比較例 40 比較例 41 比較例 42 比較例 43	PET40+ PET/I(18)60%	無し	無し	0	EM4	8	<-30	15	14	2500
	PET/I(18)	無し	無し	0	なし	-	-	0	0	0
	PET/I(10)	無し	無し	0	なし	-	-	0	0	0
	PET/I(5)	無し	無し	0	なし	-	-	0	0	0
	PET/I(2)	無し	無し	0	なし	-	-	0	0	0
	PET	無し	無し	0	なし	-	-	0	0	0
	PET/I(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	2	3	5
	PET/I(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	2	3	50
	PET/I(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	35	30	20000
	PET/I(10)	無し	無し	0	EM3	11	<-30	35	30	130000
比較例 40 比較例 41 比較例 42 比較例 43	PET/I(10)	無し	無し	0	EM1	21	<-30	15	16	50
	PET/I(10)	無し	無し	0	EM7	1	<-30	15	4	40
	PET/I(10)	無し	無し	0	EPR	0	<-30	15	1	4
	PET/I(10)	無し	無し	0	EM5	7	<-30	15	1	4

*1) 顔料含有量は、全樹脂と顔料を合わせた全皮膜量に対する顔料の重量比率(wt%)

*2) 滑り剤のシリコンを混合樹脂100に対して3重量部添加

*3) ラジカル禁止剤のトラキサス[メレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイル)メタン]を混合樹脂100に対して0.1重量部添加

*4) 相溶化剤のボントフラス20B(住友化学工業(株)社製)を混合樹脂100に対して3重量部添加

【0112】

【表 7】

ラミネート 金属板	混合樹脂融点 (ポリエステル樹脂融点) (°C)	混合樹脂 溶融温度 (°C)	樹脂 厚み (μm)	薄肉化深絞り缶			絞りごき缶 (DI缶)		
				加工性	耐衝撃性 (室温)	耐衝撃性 (低温)	加工後の 密着性	加熱後の 密着性	加工後の 密着性
発明例 74	215	235	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 75	230	235	25	○	◎	◎	○	◎	◎
発明例 76	230	240	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 77	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 78	230	265	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 79	230	275	25	○	◎	◎	○	◎	◎
発明例 80	255	275	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 81	250	270	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	○
発明例 82	255	275	25	○	◎	◎◎	◎	◎◎	○
発明例 83	230	250	25	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例 84	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 85	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 86	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 87	230	250	25	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例 88	230	250	25	○	◎	◎	○	◎	◎
発明例 89	230	250	25	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例 90	230	250	25	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例 91	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 92	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 93	230	250	25	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例 94	230	250	25	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例 95	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 96	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 97	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 98	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 99	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎
発明例 100	230	250	25	○	◎	◎◎	○	◎◎	◎

*1) 顔料含有量は、全樹脂と顔料を合わせた全皮膜量に対する顔料の重量比率(wt%)

【0113】

【表 8】

ラミネート 金属板	混合樹脂融点 (ポリエスチル樹脂融点) (°C)	混合樹脂 溶解温度 (°C)	樹脂 厚み (μm)	薄肉化深絞り缶			絞りごき缶(DI缶)		
				加工性	耐衝撃性 (室温)	耐衝撃性 (低温)	加工後の 密着性	加工後の 密着性	加熱後の 密着性
発明例 101	230	250	6	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例 102	230	250	15	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎
発明例 103	230	250	20	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎
発明例 104	230	250	40	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎
発明例 105	230	250	55	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例 106	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎
発明例 107	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎
発明例 108	230	250	25	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎
発明例 109	255	275	25	○	◎	◎◎	◎	◎	◎
発明例 110	255	275	25	○	◎	◎◎	◎	◎	○
比較例 31	230	250	25	△	××	△	△	△	△
比較例 32	255	275	25	△	××	△	△	△	○
比較例 33	250	270	25	△	××	△	△	△	○
比較例 34	255	275	25	×	××	△	×	×	○
比較例 35	230	250	25	××	××	△	××	××	△
比較例 36	230	250	25	○	×	△	△	△	○
比較例 37	230	250	25	○	△	△	△	△	◎
比較例 38	230	250	25	×	○	△	×	×	○
比較例 39	230	250	25	××	○	△	××	××	○
比較例 40	230	250	25	×	○	△	△	△	○
比較例 41	230	250	25	△	△	△	△	△	△
比較例 42	230	250	25	×	××	△	×	×	×
比較例 43	230	250	25	××	××	△	××	××	△

*1)顔料含有量は、全樹脂と顔料を合わせた全皮膜量に対する顔料の重量比率(wt%)

*2)滑り剤のシリコンを混合樹脂100に対して3重量部添加

*3)テリカル禁止剤のテトラキス[メチレン(3,5-ジ-イソプロピル-4-ヒドロキシベンゾイル)]メタンを混合樹脂100に対して0.1重量部添加

*4)相溶化剤のボンプアース20B(住友化学工業(株)社製)を混合樹脂100に対して3重量部添加

【0114】

表5～表8から、いずれの缶種についても以下のことが判る。

発明例74～82は、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートの共重合比を種々変えたポリエステル樹脂に本発明で規定する変性ポリ樹脂を分散させたフィルムが形成されており、いずれも良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示す。また、イソフタル酸分率の低いポリエステル樹脂を用いた発明例81、さらにホモポリエチレンテレフタレートを用いた発明例82は加工性、密着性に劣る傾向にあるが、全体的な性能は良好である。また、イソフタル酸分率の高いポリエステル樹脂を用いた発明例74は融点がやや低いため加熱後の密着性に劣る傾向にあるが、全体的な性能は良好である。さらに、発明例109、110は、2種類の共重合比の異なるポリエステル樹脂を本発明の範囲で混合したものをを用いたもので、やや加工性に劣る傾向はあるが良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示す。一方、比較例31～35は、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートの共重合比を種々変えたポリエステル樹脂にポリオレフィン樹脂を含まない樹脂の例、特に耐衝撃性のレベルが低い。

【0115】

発明例83～87は、種々のポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂に分散させた混合樹脂の例でどれも良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示すが、カルボン酸誘導官能基比率のやや高いポリオレフィン樹脂を用いた発明例83、およびガラス転移温度のやや高いポリオレフィン樹脂を用いた発明例87は低温の耐衝撃性にやや劣る傾向があった。一方、比較例40～42は、カルボン酸誘導官能基比率が本発明の範囲を外れるポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂に分散させた混合樹脂であり、どれも加工性と耐衝撃性に劣る。

【0116】

比較例43は、カルボン酸誘導基変性ポリオレフィン樹脂とポリエステル樹脂を単純に混合しただけの樹脂で、ポリエステル樹脂中に変性ポリオレフィンが微粒子状に分散しないため、加工性、耐衝撃性ともに非常に劣る。

【0117】

発明例88～95は、ポリエステル樹脂中の変性ポリオレフィン樹脂の配合量、および分散状態を発明の範囲内で種々変化させた樹脂であるが、良好な加工性

、耐衝撃性、密着性を示す。しかしながら、分散する変性ポリオレフィン樹脂の量が少ない発明例 88 の樹脂、および変性ポリオレフィン樹脂の粒子数が非常に多い発明例 94 の樹脂では、低温の耐衝撃性にやや劣る傾向がある。

【0118】

一方、比較例 36～39 は、ポリエステル樹脂中の変性ポリオレフィン樹脂の配合量が発明を満たさない樹脂であるが、加工性または耐衝撃性において非常に劣る。分散する変性ポリオレフィン樹脂の量が少ない比較例 36、37 では室温の耐衝撃性に非常に劣り、変性ポリオレフィン樹脂の量が多い比較例 38、39 では、加工性に非常に劣る。

【0119】

発明例 96～100 は、変性ポリオレフィン樹脂とポリエステル樹脂の混合樹脂に二酸化チタン顔料を混合した樹脂で、良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示し、また白色の均一な色調が得られるが、顔料添加量が望ましい範囲より少ない発明例 96 ではやや色調の隠蔽性が不足している。一方、顔料添加量が望ましい範囲より多い発明例 100 ではやや加工性が低下する。

【0120】

発明例 101～105 は、樹脂の膜厚を本発明の範囲で変化させたもので、いずれも良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示す。発明例 101 および 105 は、樹脂の膜厚が本発明の望ましい範囲を超えるため、加工性、耐衝撃性とも、望ましい膜厚のものに比べてやや劣る。

【0121】

発明例 75～79 は、押出しラミネート条件を本発明の範囲内で変化させたものであるが、本発明の範囲であればラミネート温度に関わらず良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示す。発明例 75 は、ラミネート温度範囲の望ましい下限を下回る条件でラミネートしたものであり、また発明例 79 は、ラミネート温度範囲の望ましい上限を超える条件でラミネートしたもので、いずれも加工性、低温耐衝撃性にやや劣る。

【0122】

発明例 106～108 は、本発明の変性ポリオレフィン樹脂とポリエステル樹

脂の混合樹脂に滑剤、ラジカル禁止剤、および相溶化剤をそれぞれ混合した樹脂で、いずれも良好な加工性、耐衝撃性、密着性を示す。さらに、添加した添加剤の機能に応じた、滑り性、耐ラジカル劣化性、および相溶性を併せ持ち、特に発明例 108 では高度の低温耐衝撃性が発現する。

【0123】

【発明の効果】

本発明によれば、加工性、耐衝撃性、密着性に優れた金属板ラミネート用樹脂フィルムおよびラミネート金属板並びにその製造方法が得られる。本発明のラミネート金属板は、絞り成形やしごき成形によって製造されるツーピース金属缶用途に好適に使用することができる。また、ツーピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底用鋼板と好ましく使用することができる。また、本発明のラミネート金属板は、材料の板厚減少による薄肉化が進み、特に過酷な成形を強いられる薄肉深絞り缶用途へ使用する材料としても好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加工性、耐衝撃性に優れるとともに、加工後、加熱後の密着性にも優れるため、過酷な成形加工に耐え、しかも成形条件に関わらず安定的に性能が得られる金属板ラミネート用樹脂フィルムおよびラミネート金属板並びにその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリエチレンテレフタレート及び／またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂中に、粒子径 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒状の状態の主存在する粒状樹脂を全樹脂中の重量比率で $3 \sim 30$ 重量％の範囲で分散させた混合樹脂からなり、該粒状樹脂がカルボン酸から誘導される官能基をカルボン酸換算の重量比率で $2 \sim 20$ 重量％含有する変性ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする金属板ラミネート用樹脂フィルム。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 3 6 0 4 9 4
受付番号	5 0 1 0 1 7 3 5 4 3 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 3 年 1 1 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成13年11月27日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 1 - 3 6 0 4 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 1 2 3]

- | | |
|----------|-------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 |
| 氏 名 | 日本鋼管株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 4 月 1 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 |
| 氏 名 | J F E エンジニアリング株式会社 |